



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number: **03146698 A**(43)Date of publication of application: **21.06.91**(51)Int. Cl **C25D 21/14**(21)Application number: **01285771**(22)Date of filing: **01.11.89**(71)Applicant: **YAMAHA CORP**(72)Inventor: **SHOJI SHIGERU****(54)PLATING SOLUTION BATH DEVICE**

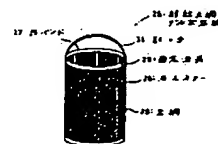
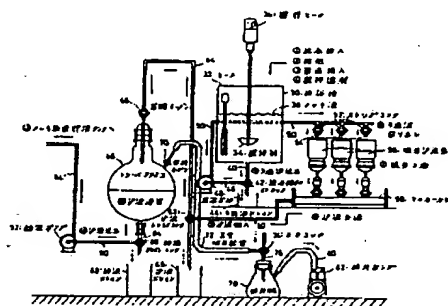
characteristics and smooth surface is obtained.

(57)Abstract:

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio

PURPOSE: To obviate the deterioration of a plating soln. bath in a short time by supplying a plating soln. prepared in a plating chemical dissolving tank and from which the org. matter, etc., are removed by activated carbon in a crate-shaped vessel to a receiver via a suction filter.

CONSTITUTION: Activated carbon is charged to a corrosion-resistant crate-shaped vessel 25 and freely detachably arranged in a bath 30. Water, chemicals, etc., are charged in the bath 30, agitated and dissolved to remove the impurities such as org. matter by the activated carbon. The plating soln. 38 thus obtained is introduced into the suction filter 56 by a feed pump 48. A suction pump 82 is then operated to conduct suction filtration through the suction bottle 78, vacuum-suction pipeline 72, receiver flask 68, pipeline 64 manifold 58, etc. The filtrate thus obtained by removing the solid such as activated carbon therein is stored in the flask 68. The plating soln. thus obtained is then supplied to a plating device by a feed pump 92 from the flask 68. As a result, the plating soln. bath is formed in a short time under the constant conditions and history, oxidation of metallic ion components in the bath is minimized, and a plating film having uniform



⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-146698

⑪ Int. Cl.⁵
C 25 D 21/14

識別記号 庁内整理番号
E 7179-4K

⑬ 公開 平成3年(1991)6月21日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 メッキ液連浴装置

⑮ 特 願 平1-285771

⑯ 出 願 平1(1989)11月1日

⑰ 発 明 者 庄 司 茂 静岡県浜松市中沢町10番1号 ヤマハ株式会社内
⑱ 出 願 人 ヤマハ株式会社 静岡県浜松市中沢町10番1号
⑲ 代 理 人 弁理士 坂本 徹 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

メッキ液連浴装置

2. 特許請求の範囲

活性炭を収容する耐蝕性ザル状容器を着脱自在に収容するメッキ薬品溶解槽と、

このメッキ薬品溶解槽から配管を通してポンプにてメッキ液が送り込まれる吸引濾過装置と、

この吸引濾過装置にて濾過されたメッキ液が配管を通して供給されるレシーバと

を具備してなるメッキ液連浴装置。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

この発明は、薄膜磁気ヘッドの磁気コアに用いられる合金メッキ膜等を形成するためのメッキ液連浴装置に関し、連浴作業を合理化して安価し易いメッキ浴を迅速に作成し、製品の特性の均一化、

メッキ膜表面の平滑化を実現し、かつメッキ液の寿命を伸ばし、コストダウンを実現したものである。

〔従来の技術〕

薄膜磁気ヘッドは、第3図に示すように、基板10上に下部保護層12を付けたものに下層コア14を形成し、その上にギャップ層16を介してコイル導体20を収容した絶縁層18を形成し、その上に上層コア22を形成し、さらにその上にヘッドの保護と安定化を兼ねた保護層24を形成して作られている。

この薄膜磁気ヘッドにおいて、磁気コア14、22は合金メッキ膜で作られている。このメッキ膜は、磁気特性として、再生効率のために磁性膜の透磁率が高いこと、高抗磁力媒体への書き込み能力を良くするために飽和磁束密度BSが大きいこと、再生時のコアの着磁ノイズが出にくい様に、磁性膜の保持力HCが小さいことが望まれる。

このような条件を満足するものとして例えば鉄、ニッケルの2元合金(パーマロイ)が使用される。

また、メッキ膜は表面が荒れていると異方性が乱れて、磁気特性が悪化し、またメッキ膜上に形成する保護膜に異常や密着の悪化を生じさせるので、メッキ膜表面は平滑であることが望まれる。

所望の磁気特性のメッキ膜を得るにはメッキ浴中のメッキ薬品の濃度が正確に制御されていることが必要である。また、平滑なメッキ膜表面を得るためにはメッキ浴中の不純物が少ないことが必要である。

メッキ浴の建浴工程は、一般にメッキ薬品を純水中に溶解し、このメッキ液中に含まれる有機不純物を活性炭により吸着除去し、さらにメッキ液中に含まれる固形不純物や建浴中に発生した不溶不純物 (Fe^{2+} - Fe^{3+}) 等をフィルタ除去することにより行なわれる。

従来においては、これら各工程がそれぞれ分離独立した装置による不連続のバッチ処理で行なわれ、1つの工程を終了した液は容器に入れて次の工程の装置まで移送されていた。

〔発明が解決しようとする課題〕

薄膜磁気ヘッドに使用される鉄を含む合金メッキでは、メッキ浴中の Fe^{2+} イオンが酸化して不溶性の3価の水酸化鉄として析出し易く、これがメッキ液中の不純物となって、メッキ膜表面を荒らす原因となる。また、 Fe^{2+} イオンの酸化によりメッキに有効な浴中の鉄イオン濃度が減少し、メッキ浴中の合金金属イオンの組成比の変化により、製品のメッキ膜組成に大きな変化を生じ、所望の磁気特性が得られなくなる。このため、メッキ浴の建浴はできるだけ短時間で済ませられることが要求される。

ところが、前記従来のバッチ処理による建浴では短時間で建浴することができなかった。このため、製品の特性の均一化が難しく、またメッキ膜表面を平滑化するのが難しかった。また、建浴に長時間を要するため、不溶性水酸化鉄が増え、メッキ液として使用できる寿命が短かった。また、建浴に長時間を要するため、その間の様々な条件の変動等によりメッキ液の初期濃度を所定値に保

つことが難しい。このため、従来においては、まちまちの濃度で作成されたものの中から最適な濃度のメッキ浴を選んで使用していたため、他は廃棄せねばならず、コストの増大要因になっていた。

この発明は、前記従来の技術における欠点を解決して、建浴作業を合理化して、変質し易いメッキ浴を迅速に作成できるようにして、製品の特性の均一化およびメッキ膜表面の平滑化を実現し、かつメッキ液の寿命を伸ばし、コストダウンを実現したメッキ建浴装置を提供しようとするものである。

〔課題を解決するための手段〕

この発明は、活性炭を収容する耐蝕性ザル状容器を著脱自在に収容するメッキ薬品溶解槽と、このメッキ薬品溶解槽から配管を通してポンプにてメッキ液が送り込まれる吸引濾過装置と、この吸引濾過装置にて濾過されたメッキ液が配管を通して供給されるレシーバとを具備してなるものである。

〔作用〕

この発明によれば、メッキ薬品溶解槽にてメッキ薬品を溶解してメッキ液を作り、次にこのメッキ薬品溶解槽中の耐蝕性ザル状容器に活性炭を収容して有機不純物を除去し、この有機不純物除去後のメッキ液を配管を通してポンプにて吸引濾過装置に送り込んで固形不純物を除去し、この濾過後のメッキ液を配管を通してレシーバに供給する。

これによれば、メッキ薬品の溶解、有機不純物の除去、吸引濾過が連続して行なわれるのでメッキ浴の建浴を短時間かつ一定の条件、履歴で行なうことができる。したがって、建浴中のメッキ浴中の金属イオン成分の酸化を最少限にとどめることができ、製品の特性の均一化およびメッキ膜表面の平滑化が実現される。また、短時間で建浴できるので、メッキ液の初期濃度を所定値に保ちやすく、メッキ液の管理が容易になり、メッキの最適使用条件をフルに活用することができ、メッキ液の寿命が延びる。また、従来のように所定の初期濃度でないものを廃棄する必要がないのでコス

トダウンを図ることができる。

〔実施例〕

この発明の一実施例を第1図に示す。建浴槽(メッキ薬品溶解槽)30は耐蝕金属製の円筒状容器で構成され、上方が開口されている。建浴槽30内にはヒータ32が設置されている。また、上方から攪拌羽34が自在に挿入されて、攪拌モータ36の駆動によりメッキ液38を攪拌するようにされている。

建浴槽30内に例えば第2図に示すような活性炭収容用耐蝕金網製ザル状容器25が着脱自在に収容される。このザル状容器25は支えステー26と円バンド27で枠を構成し、底面および側面にステンレス等の金網28を取り付けて建浴槽30よりもやや小さい円筒状に構成されている。円バンド27には攪拌した時に建浴槽30内で動かないようにするための固定金具29と取っ手31(使用時はじゃまにならないように鎖にたおれる)が取り付けられている。このザル状容器25には例えば粒径4mm程度の粒状活性炭(金網

のメッシュはこの粒のメッシュより2~3倍大きい)が収容される。なお、粉末状の活性炭を使用すると、活性炭の使用量は、 $1/3 \sim 1/5$ で済むが、吸引濾過のフィルタの目詰まりが激しく、濾過操作に時間がかかる。これに対し、大粒の活性炭をザル状容器25の金網で取り除くことにより、フィルタにかかる活性炭粒子は減少し、濾過時間も短縮される。

建浴槽30の底面には、配管40が取り付けられ、配管42の下端部は建浴槽ドレインコック42を介して濾過液ドレイン44に導かれている。また、配管42は建浴槽ドレインコック42から配管46、送液ポンプ48、配管50を通してストップコック52が取り付けられた排出口54に導かれている。

排出口54の下方には吸引濾過装置56が設置されている。吸引濾過装置の出口はマニホールド58に接続されている。マニホールド58の出口には配管60が接続され、この配管60は濾液ドレインコック62を介して配管64に接続され、

配管64は後端部が濾液ドレイン65に導かれ、前端部がコック66を介してレシーバフラスコ68内に導かれている。レシーバフラスコ68内の上部空間はコック70を介して真空吸引配管72に接続され、配管72は三方コック74を介して配管76に接続され、配管76の下端部は吸引瓶78内に導かれている。吸引瓶78内は配管80を介して吸引ポンプ82に接続されている。レシーバフラスコ68の底面には配管84が接続され、この配管84は給液ドレインコック86を介して給液ドレイン88に導かれている。また、配管84は給液ドレインコック86を介して配管90に接続され、給液ポンプ92、配管94を介してメッキ装置貯蔵タンクへ導かれる。

次に、この第1図のメッキ液建浴装置の使用例について説明する。ここでは、薄膜磁気ヘッド用パーマロイメッキとして磁重0の81wt%ニッケル・パーマロイメッキ用のメッキ液を作るものとする。81ニッケル組成とすることにより、メッキ液の透過率は $\mu = 3000$ 以上、また保磁力も

$HC = 0.1$ 以下が容易に実現できる。

第1表はこのような81パーマロイメッキ膜を形成するためのメッキ浴の一例を示す。

$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	300	g/l
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	30	g/l
$FeCl_4 \cdot 7H_2O$	9.5	g/l
H_3BO_3	40	g/l
サッカリン酸ソーダ	1.5	g/l
ドデシル硫酸ソーダ	0.5	g/l

第1表

ニッケルイオン(Ni^{2+})と鉄イオン(Fe^{2+})の浴中濃度とメッキ液中成分の関係には、次の様な化学量論的平衡が成り立つ(部分平衡の原理によりニッケルイオンと鉄イオンの電解析出、溶解に平衡の条件を当てはめるものとする。)

$$\frac{[Ni]}{[Fe]} = \alpha \frac{[Ni^{2+}]}{[Fe^{2+}]} \quad (1)$$

ここで、 α は平衡定数であり、この場合に α が1より大きいときは、分子は成分が析出しやすい、即ち、ニッケルが析出し易いことを表している。

(α が1より小さい時は、逆に鉄が析出し易いことを表している。)

この式で、第1表のメッキ浴組成における α を求めると、 α は、0.123となり、この浴はかなり鉄が析出し易い浴であることがわかる。この様に、鉄が析出し易い浴中では、鉄イオンの変化が非常に敏感にメッキ液中に現れてくる。そのため、鉄イオン濃度管理が大事になってくる。しかし、2価の鉄イオンは酸化しやすいため、メッキに有効なメッキ液中の2価イオン濃度は変動しやすい。特に、液温が50℃を越えると急激に鉄2価イオンの酸化がすすむ。従って、浴作成に長時間を要するとメッキ浴中の鉄イオン濃度は、所定の濃度からはるかにずれてしまっていて、メッキ膜組成の変動に基づく磁気特性の劣化が起こる。

実験によれば、薄膜ヘッド用磁性膜としては、安定した特性を維持するために、79~83%・Niに維持する必要がある。この時の鉄イオンの許容濃度は、前記第1式から

$$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 9.68 \text{ g/l} \sim$$

60℃で30分以上活性炭を攪拌し、メッキ薬品中(特に硫酸ニッケル中)に含まれる有機不純物を吸着する。

4) 粒状活性炭をザル状容器25と一緒に引き上げる。このとき薬品溶液中に一部破砕した粉体の活性炭が初期投入量の1/20~1/30程度残る。

5) 液温を45℃以下にしてから $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ を投入し(50℃以上では酸化速度が急激に上昇するため)、一緒に酸化防止用アスコルビン酸を投入し、攪拌する。

8) 薬品が完全に溶解したら、建浴槽ドレインコック42、ストップコック52を開き、送液ポンプ48を駆動して、溶液を建浴槽30→配管40→コック42→配管46→送液ポンプ48→配管50→ストップコック52→排出口54→吸引濾過装置56へと送給する。

7) 吸引ポンプ82を動かし、三方コック74、レシーバプラスコ68のコック66、70を吸引側にセットし、給液ドレインコック86をストッ

9. 75 g/lの範囲に収める必要がある。

溶解温度を40~50℃に維持したとき、

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ の酸化は、0.1~0.2 g/l/hr程度ですすむ。従って、所定の鉄イオン濃度の範囲に収めるには、1ないし2時間程度で建浴を終了することが望ましい。なお、濾過工程を終了したメッキ液は、適切な還元剤で鉄酸化を抑えることができる。従って、建浴時の鉄酸化が最もメッキ浴酸化によるメッキ液のパラツキを与える要因であると考えられる。

メッキ浴の建浴手順を説明する。

1) 建浴槽30に約20lの純水を入れ、ヒータ32で加熱して温度を上げる(ザル状容器25および攪拌羽34も予め入れておく)。

2) メッキ薬品のうち、活性炭に吸着しない無機塩薬品($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, H_3BO_3)を活性炭と共に加熱した純水中に入れて、攪拌羽34を回して溶解する。

3) 無機塩薬品が完全に溶解した後も、50~

ブにして、吸引濾過装置56に供給された溶液を濾過して、固形不純物(粉体状活性炭、メッキ薬品中に含まれた不溶固形物、建浴中に発生した水酸化鉄固形物等)を除去する。このときも攪拌は行なわれている。

建浴槽30の粉体状活性炭は、建浴槽30の攪拌によってほぼ均一に分散している。従って、この溶液を吸引濾過装置56へポンプ48で直接送ることによって、活性炭を沈殿させずに吸引濾過装置56に導くことができる(従来のパッチ処理のように入れ替え等によってこの溶液を移動させた場合、静止時に粉体状活性炭は、沈殿したり、淀みにより装置内にこびりついたりして、装置の洗浄に大きな手間がかかる。)

なお、アスコルビン酸の一部は粉体状活性炭に一部吸着されるが、ザル状容器25で取り除かれた活性炭に比べるとわずかであり、濾過してもアスコルビン酸の減少量は10%以下である(アスコルビン酸濃度は、0.5wt%~1.0wt%の範囲にあれば、メッキ条件、メッキ組成等になんら

影響はない。)。

8) 濾過された溶液はレシーバフラスコ68に滞留する。

9) 濾過槽30内の溶液を全て濾過し終ったら、三方コック74を開き、レシーバフラスコ68内を大気圧に戻し、給液ドレインコック84を吸液ポンプ92側に開き、給液ポンプ92を動かして、溶液をメッキ装置の貯蔵タンクに移す、これですぐにメッキ作業に入ることができる。

なお、サッカリン酸ソーダとドデシル硫酸ソーダは活性炭によって吸着されるので、レシーバフラスコ68または貯蔵タンクにおいてメッキ液に添加する。

10) 溶液の移送が終了したら、すぐに装置の洗浄を行なう。洗浄は、コック42、52、62、66、86をすべて吸引側にセットし、濾過槽30内に純水をホースで供給してよく洗い、同時に送液ポンプ48、給液ポンプ92を動かし、系内を洗浄して系内に残っているメッキ液を洗い出す。

また、メッキの初期濃度を所定値に保つことができるので、浴の加熱時間、使用経歴等によって鉄イオンの減少量を予め測定しておき、鉄イオンが、所定の枚数を経過するに従って、鉄イオンが消耗されるとして追加していく、あるいは、鉄イオンが析出しやすくなる条件にもっていく等の手法で近似的に膜組成を一定に保つことができ、精度も出易い。

また、洗浄も各工程を個別に洗浄する必要はなく、濾過と同じ系路に純水を流しておけばよいので非常に容易となり、洗浄時間も短縮化された。
〔変更例〕

前記実施例ではこの発明を薄膜ヘッドの磁気コア形成用メッキ液を作る場合について説明したが、この発明は他の用途のメッキ液の作成にも使用することができる。

〔発明の効果〕

以上説明したように、この発明によれば、メッキ薬品の溶解、有機不純物の除去、吸引濾過が連続して行なわれるのでメッキ浴の濾過を短時間か

11) 系内が純水で十分置き換わったなら、純水の供給を停止して、各ドレインコック42、62、86をドレイン44、65、88側にそれぞれ開き、系内の最終ドレインを排出する。

以上説明した第1図の装置を使用することにより、薄膜磁気ヘッド用磁性合金メッキ液の作成が大幅にスピードアップされた。実験によれば、濾過開始から洗浄終了まで従来のバッチ処理では7時間15分かかっていたものが、第1図の装置では1時間55分で済んだ。

また、短時間でかつ一定の条件、経歴で作成されるので、合金中の酸化変質成分(鉄2価イオン)の変動も抑えられてメッキ液の初期濃度が所定値に保たれ、メッキ液の管理が容易になり、メッキの最適使用条件をフルに活用できた(浴温47から40度まで徐々に下げていくことにより、ほぼ同じ特性、膜質を有する安定したメッキ膜を作製可能である。)。その結果、メッキ液の寿命が延び、従来のバッチ式で濾過したものに比べて2~3倍も多くメッキ処理枚数をとることができた。

つ一定の条件、経歴で行なうことができる。したがって、濾過中のメッキ浴中の金属イオン成分の酸化を最少限にとどめることができ、製品の特性の均一化およびメッキ膜表面の平滑化が実現される。また、短時間で濾過できるので、メッキ液の初期濃度を所定値に保ちやすく、メッキ液の管理が容易になり、メッキの最適使用条件をフルに活用することができ、メッキ液の寿命が延びる。また、従来のように所定の初期濃度でないものを廃棄する必要がないのでコストダウンを図ることができる。また、使用後の洗浄も容易である。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、この発明の一実施例を示す系統図である。

第2図は、耐蝕性ザル状容器の一例を示す斜視図である。

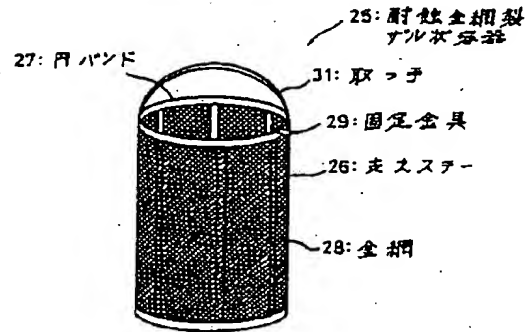
第3図は、薄膜磁気ヘッドの構成を示す断面図である。

25…耐蝕金網製サル状容器、30…建浴槽
(メッキ薬品溶解槽)、40、46、50、60、
64、90、94…配管、56…吸引濾過装置、
68…レシーバフラスコ(レシーバ)。

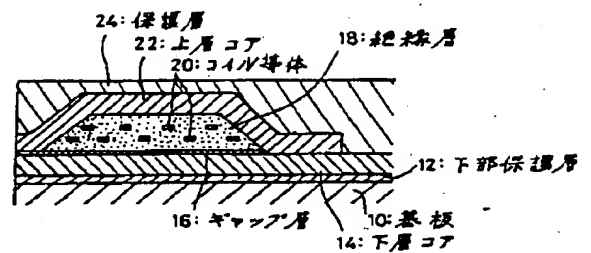
出願人 ヤマハ株式会社

代理人 坂本 徹

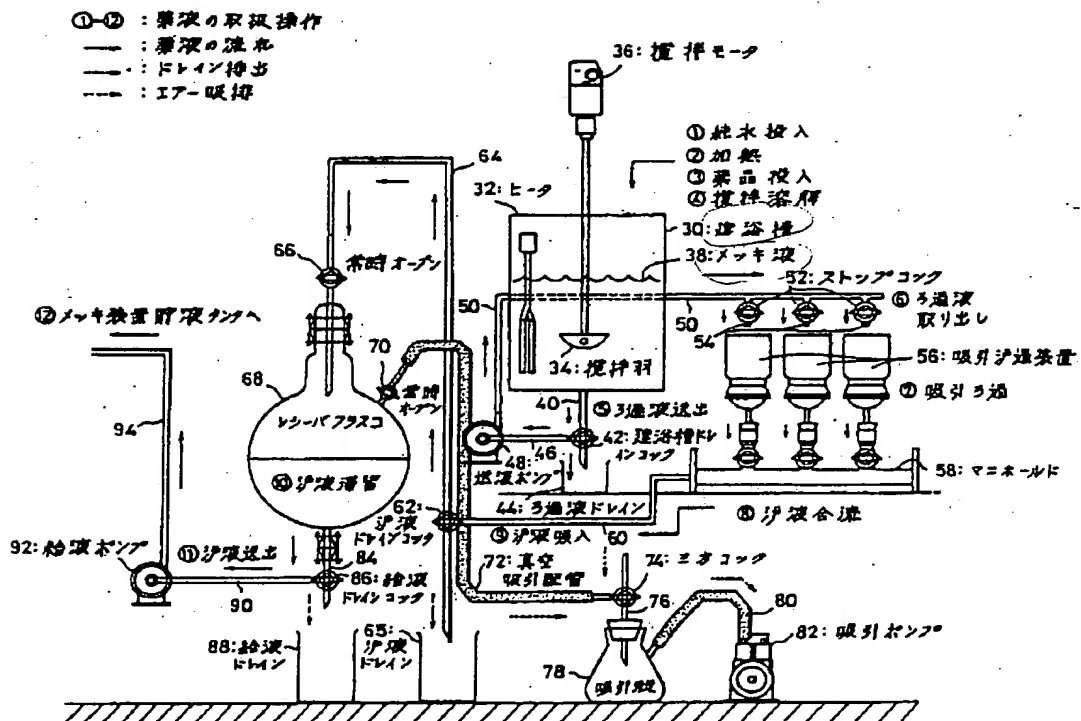
(ほか1名)



第2図



第3図



① 第1図

7L-46